

23. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

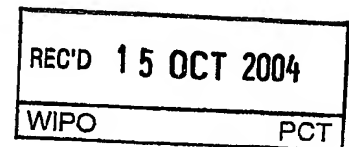
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 4 6 5 1 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 6 5 1 6]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

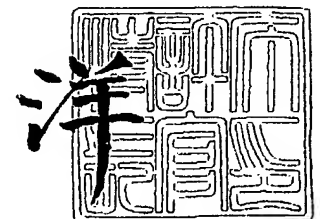


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002583
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 山 本 祐 五
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 水 田 康 司
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

光硬化型樹脂組成物中のフッ素含量が有機成分中 0.1～40 重量%であることを特徴とする光硬化型樹脂組成物。

【請求項 2】

フッ素を含有する化合物が光カチオン硬化性化合物を有することを特徴とする請求項 1 の光硬化型樹脂組成物。

【請求項 3】

フッ素を含有するカップリング剤を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 の光硬化型樹脂組成物。

【請求項 4】

光硬化型樹脂組成物が、光カチオン硬化性化合物と光カチオン開始剤とを含む請求項 1 ないし請求項 3 いずれかに記載の光硬化型樹脂組成物。

【請求項 5】

光カチオン硬化性化合物としてエポキシ基及び／又はオキセタン基を有することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 いずれかに記載の光硬化型樹脂組成物。

【請求項 6】

光硬化型樹脂組成物 100 重量%に対し、カップリング剤（フッ素を含有する及び／又は含有しないカップリング剤）が 0.1～10 重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 いずれかに記載の光硬化型樹脂組成物。

【請求項 7】

光硬化型樹脂組成物 100 重量%に対し、微粒子無機フィラーが 1～70 重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 いずれかに記載の光硬化型樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 いずれかに記載の光硬化型樹脂組成物を含有していることを特徴とするフラットパネルディスプレイ用シール剤。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のシール剤を用いてシールをすることを特徴とするフラットディスプレイのシール方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のシール方法で得られるフラットパネルディスプレイ。

【書類名】明細書

【発明の名称】光硬化型樹脂組成物および光硬化型シール剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐透湿性、接着性に優れ、生産性が良好なフッ素を含有する光硬化型樹脂組成物、及びこれを用いたディスプレイのシール方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子、電気業界において種々の表示素子を利用したフラットパネルディスプレイの開発、製造が行われている。これらのディスプレイの多くはガラスやプラスチックなどのセルに表示素子を封止したものである。その代表として、液晶（LC）ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ等が挙げられる。

【0003】

これらの中でELディスプレイは、高輝度、高効率、高速応答性などの点で優れ、次世代のフラットパネルディスプレイとして注目を集めている。素子には、無機EL素子、有機EL素子があり、無機EL素子は時計のバックライト等で実用化されているが、フルカラー化にはまだ技術的課題があるとされている。有機EL素子は、高輝度、高効率、高速応答性、多色化の点で無機EL素子より優れているが、耐熱性が低く、耐熱温度は80～120℃程度といわれている。このため、有機ELディスプレイ用シール剤として、熱硬化型エポキシ樹脂は、十分に加熱硬化できない問題があった。

【0004】

これらの問題を解決するため、低温速硬化性が可能な光硬化型シール剤の検討が行われている。光硬化型シール剤は、大きく分け、光ラジカル硬化型シール剤と光カチオン硬化型シール剤がある。光ラジカル硬化型シール剤は、多様なアクリレートモノマー、オリゴマーを使用できるという利点をもっているが、硬化時の体積収縮率が高く、接着力が低いという欠点を有している。体積収縮率を低く抑えるためにはシール剤の単位重量あたりの官能基数を少なくしなければならず、様々な物性に制約が加わってしまう。

【0005】

一方、光カチオン硬化型シール剤は開環重合を用いており、光ラジカル硬化型シール剤と比較して硬化収縮率が低く、接着力が優れている。そして、有機ELディスプレイのシール剤には、耐透湿性が要求されており、有機ELディスプレイとして十分な発光寿命を維持できるシール剤組成物の研究が進められている。

【特許文献1】特開2001-139933

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、有機ELディスプレイに用いるシール剤の耐透湿性が良好で、接着性に優れた光硬化型樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、エレクトロルミネッセンスディスプレイの生産性及び実用上の性能を向上させるため鋭意研究を重ねた結果、光硬化型樹脂組成物にフッ素を含量することを特徴とするフラットディスプレイ用シール剤を見出した。即ち、光硬化型樹脂組成物中のフッ素含量が有機成分中0.1～40重量%であることを特徴とする光硬化型樹脂組成物である。

【0008】

また、フッ素を含有する化合物が光カチオン硬化性化合物及び／又はカップリング剤を有する光硬化型樹脂組成物である。さらに、光硬化型樹脂組成物が、光カチオン硬化性化合物と光カチオン開始剤とを含み、光カチオン硬化性化合物（フッ素を含有する及び／又は含有しない化合物）としてエポキシ基及び／又はオキセタン基を有している。さらに、

光硬化型樹脂組成物 100 重量% に対してカップリング剤（フッ素を含有する及び／又は含有しないカップリング剤）0.1～10 重量%、微粒子無機フィラー 1～70 重量%を含有している。本発明のフラットパネルディスプレイ用シール剤は前記光硬化型樹脂組成物を含有しており、また本発明のフラットパネルディスプレイは、前記シール剤によって製造されたことを特徴としている。

【発明の効果】

【0009】

本発明の光硬化型樹脂組成物を用いることにより、耐透湿性・接着性に優れたシール剤を得ることができ、このシール剤によりフラットパネルディスプレイの発光寿命を伸ばすことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

《光カチオン硬化性化合物》

本発明における光カチオン硬化性化合物は、「フッ素を含有する光カチオン硬化性化合物」及び／又は「フッ素を含有しない光カチオン硬化性化合物」である。これら光カチオン硬化性化合物の使用量は光硬化型樹脂組成物 100 重量% に対して 25～98.8 重量% であり、好ましくは 40～70 重量% である。

【0011】

「フッ素を含有する光カチオン硬化性化合物」

本発明におけるフッ素を含有する光カチオン硬化性化合物は、1 分子中に少なくとも 1 個以上のエポキシ基、オキセタン基、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物の中から選択された官能基を有しておりかつ分子中のメチレン基の水素の一部または全部をフッ素で置換、及び／又はアルキル基の水素の一部または全部をフッ素で置換、及び／又は芳香環の水素の一部または全部をフッ素置換している化合物である。好ましくは、官能基としてエポキシ基及び／またはオキセタン基を有し分子中のメチレン基及び／又はメチル基の水素をフッ素で置換した化合物を使用する。

【0012】

フッ素置換可能な光カチオン硬化性化合物の具体的な例として次の化合物が挙げられる。エポキシ基を有するものとしてフェニルグリシジルエーテル、4-メトキシフェニルグリシジルエーテル、イソブトキシメタングリシジルエーテル、イソボルニルオキシエチルグリシジルエーテル、イソボルニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、エチルジエチレングリコールグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエングリシジルエーテル、ジシクロペンテニルオキシエチルグリシジルエーテル、ジシクロペンテニルエチルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシプロピルグリシジルエーテル、ブトキシエチルグリシジルエーテル、ボルニルグリシジルエーテル等の 1 官能性エポキシ化合物、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、EO 変性ビスフェノール A ビスジグリシジルエーテル、PO 変性ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、EO 変性水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、PO 変性水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、EO 変性ビスフェノール F ジグリシジルエー

テル等の2官能性エポキシ化合物、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル、ジトリメチロールプロパントテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシ等の多官能エポキシ化合物が挙げられる。

【0013】

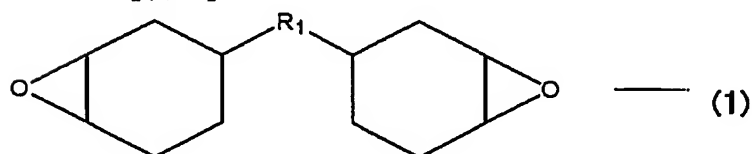
オキシタン基を有するものとして3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキシタン、(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル等の1官能性オキシタン化合物、ビス(3-エチル-3-メチルオキシタン)エーテル、ビス(3-エチル-3-メチルオキシタン)カーボネート、3,7-ビス(3-オキシタニル)-5-オキサノナン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]エタン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレンビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ブタン、1,6-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ヘキサン、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールFビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル等の2官能性オキシタン化合物が挙げられる。

【0014】

脂環式エポキシ化合物としては、下記式(1) [化1]、(2) [化2]、(3) [化3]、(4) [化4] で表される化合物等も挙げられる。

【0015】

【化1】

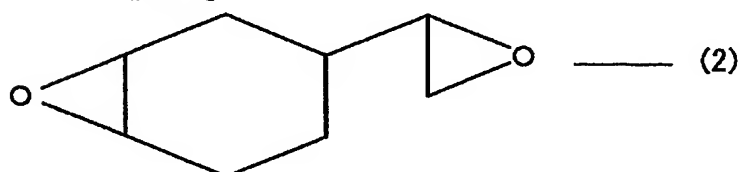


【0016】

R1は酸素原子、硫黄原子や、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1~120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状あるいは分枝状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基である。

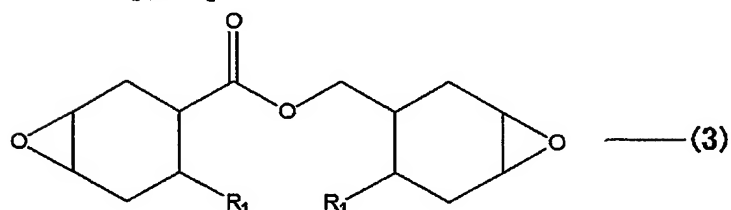
【0017】

【化2】



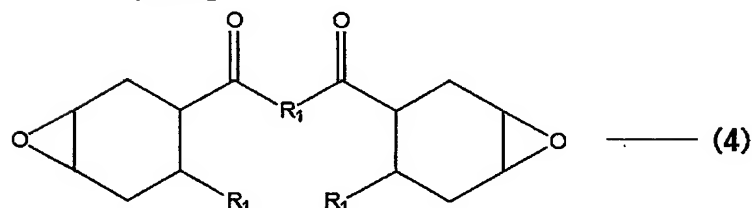
【0018】

【化3】



【0019】

【化4】



【0020】

これら化合物のメチレン基の水素を一部または全部をフッ素で置換、及び／又はアルキル基の水素の一部または全部をフッ素置換、及び／又は芳香環の水素の一部または全部をフッ素置換した化合物である。より具体的には、ビスフェノールAグリシジルエーテル中のメチル基の水素計6個をフッ素置換した化合物(ビスフェノールAFジグリシジルエーテル)、ビスフェノールAのメチル基の水素計6個をフッ素置換した化合物とエポキシ化合物との反応物が挙げられる。フッ素の置換する割合は、フッ素含有量が光硬化型樹脂組成物の有機成分に対して0.1~40重量%であり、好ましくは5~30重量%である。フッ素置換する割合がこの範囲であるとシール剤の耐透湿性・接着強度の点で好ましい。

【0021】

「フッ素を含有しない光カチオン硬化性化合物」

本発明におけるフッ素を含有しない光カチオン硬化性化合物は、1分子中に少なくとも1個以上のエポキシ基、オキセタン基、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物の中から選択された官能基を有しており、具体的には上記した「フッ素を含有する光カチオン硬化性化合物」に記載のフッ素を置換する以外の化合物が挙げられる。

【0022】

《カップリング剤》

本発明の樹脂組成物に使用するカップリング剤は、「フッ素を含有するカップリング剤」及び／又は「フッ素を含有しないカップリング剤」であり、光硬化型樹脂組成物 100 重量%に対してカップリング剤は、通常 0.1～10 重量%であり、好ましくは、0.3～7 重量%である。この範囲であると無機化合物に対する接着力が向上する。

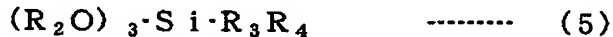
【0023】

「フッ素を含有するカップリング剤」

フッ素を含有するカップリング剤は下記式 (5) [化5]、(6) [化6] で表されるシランカップリング剤を使用することが可能である。

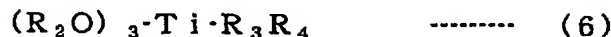
【0024】

【化5】



【0025】

【化6】



【0026】

R2は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキレン基である。R3は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1～20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状あるいは分枝状の炭素原子数1～120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状あるいは分枝状の不飽和炭素水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基、フェニル基である。R4は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキレン基、グリシジルエーテル基、1級アミン、チオール基、ビニル基、イソシアネート基である。

【0027】

これらカップリング剤のメチレン基の水素を一部または全部をフッ素で置換、及び／又はアルキル基の水素の一部または全部をフッ素で置換、及び／又は芳香環の水素の一部または全部をフッ素置換している化合物である。好ましくは、メチレン基及び／又はメチル基の水素をフッ素で置換した化合物を使用する。フッ素の置換する割合は、フッ素含有量が光硬化型樹脂組成物の有機成分に対して0.1～40重量%であり、好ましくは5～30重量%である。フッ素置換する割合がこの範囲であるとシール剤の耐透湿性・接着強度の点で好ましい。

【0028】

「フッ素を含有しないカップリング剤」

フッ素を含有しないカップリング剤とは、エポキシ基、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基等の反応性基を有するシランおよびチタン化合物が挙げられる。具体的には、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

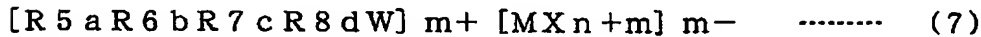
【0029】

《光カチオン開始剤》

本発明の光カチオン開始剤は樹脂組成物のカチオン重合を開始する化合物であれば特に限定はなく、いずれでも使用することができる。光カチオン開始剤の好ましい例として下記一般式(7) [化7]で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光反応し、ルイス酸を放出する化合物である。

【0030】

【化7】



【0031】

(式中、カチオンはオニウムイオンであり、Wは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、または $N \equiv N$ であり、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、(a+b+c+d)は(Wの価数)+mに等しい。Mは、ハロゲン化錯体 $[MX_{n+m}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xは例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。一般式(7)においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリルクミルヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、 $\eta^5-2, 4$ -(シクロペンタジェニル)[1, 2, 3, 4, 5, 6- η -(メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0032】

一般式(7)において陰イオンの具体例としては、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサクロロアンチモネート等が挙げられる。また、一般式(7)において陰イオンとしてハロゲン化錯体 $[MX_{n+m}]$ の代わりに、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロトルエンスルホン酸イオン等であってもよい。

【0033】

さらに、一般式(7)において陰イオンとしてハロゲン化錯体 $[MX_{n+m}]$ の代わりに芳香族陰イオンであってもよい。具体例としては、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラ(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラ(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラ(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラ(パーフルオロフェニル)ボレート、テトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0034】

これらの光カチオン開始剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明の樹脂組成物におけるこれら成分の含有割合は、通常0.1～10重量%であり、好ましくは、0.3～3重量%である。これら成分の含有割合0.1重量%以上とすることにより樹脂組成物の硬化状況が良好となり好ましく、又硬化後に光カチオン開始剤が溶出するのを予防する点から10重量%以下が好ましい。

【0035】

《微粒子無機フィラー》

本願発明の樹脂組成物は微粒子無機フィラーを含有することが好ましい。微粒子無機フィラーとは、一次粒子の平均径が $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ の無機フィラーである。具体的には、シリカ、タルク、アルミナ、ウンモ、炭酸カルシウム等が挙げられる。微粒子無機フィラーは、表面未処理のもの、表面処理したものととも使用できる。表面処理した微粒子無機フィラーとして、例えば、メトキシ基化、トリメチルシリル基化、オクチルシリル基化、又はシリコンオイルで表面処理した微粒子無機フィラー等が挙げられる。これらの成分は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の樹脂組成物におけるこれら成分の含有割合は、通常 $1 \sim 70$ 重量%であり、好ましくは、 $10 \sim 60$ 重量%である。これらの成分は、耐透湿性、接着力、揺変性付与等に効果がある。

【0036】

《その他の成分》

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲においてその他の樹脂成分、硬化性向上剤、充填剤、改質剤、安定剤等その他の成分を含有させることができる。

【0037】

「その他の樹脂成分」

その他の樹脂成分としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

「硬化性向上剤」

光反応性を向上させる目的で光ラジカル型の開始剤を添加してもよい。具体的は、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を挙げることができる。これらの使用量は $0.1 \sim 5$ 質量%である。 0.1 質量%以上とすることにより光照射による硬化性を与え、 5 質量%以下とすることにより硬化物質の吸湿性を抑えることができる。また、同目的でアクリルモノマーを添加してもよい。

【0038】

「充填剤」

充填剤としては、例えば、ガラスビーズ、スチレン系ポリマー粒子、メタクリレート系ポリマー粒子、エチレン系ポリマー粒子、プロピレン系ポリマー粒子等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0039】

「改質剤」

改質剤としては、例えば、重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0040】

「安定剤」

安定剤としては、例えば、紫外線吸収剤、防腐剤、抗菌剤等が挙げられる。これらは、1種単独でも複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0041】

《樹脂組成物の調整》

本発明の光硬化型樹脂組成物は、各組成物を均一に混合するように調製する。組成物の粘度は、 25°C で $0.01 \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲であると塗布作業が効率的であり、各組成の混合安定性が良い。さらに $1 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度範囲であると塗布作業がより効率的に実施できる。粘度は、樹脂の配合比やその他の成分を添加することにより調整することができる。また、粘度が高い場合は、3本ロール等を使用する常法により混練す

れば良い。

【0042】

《シール方法》

シール剤のディスプレイ基材への塗布方法は、均一にシール剤が塗布できれば塗布方法に制限はない。例えばスクリーン印刷やディスペンサーを用いて塗布する方法等公知の方法により実施すればよい。シール剤を塗布後、ディスプレイ基材を貼り合わせ、光を照射し、シール剤を硬化させる。ここで使用できる光源としては、所定の作業時間内で硬化させることができるものであればいずれでも良い。通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。より具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。照射光量は、過少である場合には、樹脂組成物の未硬化部が残存し、過多である場合には不要なエネルギーを浪費し生産性が低下するので好ましくなく、通常 $500 \sim 9000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

【0043】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

《測定法》

得られた樹脂組成物及び硬化物について以下の評価方法によって評価を行った。

(粘度)

樹脂組成物の粘度を 25°C で E 型粘度計 (東機産業製 RC-500) によって測定した。

(フィルム透湿量)

JIS Z0208 に準じて光硬化させた樹脂組成物フィルム (厚み $100 \mu\text{m}$) の透湿量を 60°C $95\% \text{RH}$ 及び 80°C 95% の条件で測定した。

(接着強度)

接着強度は、1枚のガラス板に対し、ガラス板を組み合わせて樹脂組成物 (厚み $20 \mu\text{m}$) ではさみ、光照射し接着させた。これら2枚の基材を引き剥がすときの接着強度を引っ張り速度は 2 mm/min で測定した。

(煮沸後の接着強度)

煮沸後の接着強度は、1枚のガラス板に対し、ガラス板を組み合わせて樹脂組成物 (厚み $20 \mu\text{m}$) ではさみ、光照射し接着させたサンプルを煮沸水1時間浸漬後、取り出して乾燥させた。これら2枚の基材を引き剥がすときの接着強度を引っ張り速度は 2 mm/min で測定した。

(硬化性)

硬化性は、ガラス板に樹脂組成物を膜厚 $100 \mu\text{m}$ で塗布し、光照射をメタルハライドランプにて 3000 mJ 照射後の塗膜硬化状況を指触により評価した。

○: 硬化、△: 一部硬化、×: 未硬化

《使用原料化合物》

フッ素含有カチオン硬化性化合物; ビスフェノール A F ジグリシジルエーテル
光カチオン開始剤; トリルクミルヨードニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート (商品名 RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074、RHODIA 製) シランカップリング剤; γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 SH 6040、東レダウ・コーニングシリコン (株) 製) 微粒子無機フィラー; 微粒子タルク: 1次粒子の平均径が $1 \mu\text{m}$ の表面未処理、微粒子タルク。(商品名 SG-2000、日本タルク (株) 製) カチオン硬化性化合物; ビスフェノール F ジグリシジルエーテル (商品名 EXA-830LVP、大日本インキ工業 (株) 製)、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン (商品名 OXT-121、東亜合成 (株) 製)

[実施例 1]

(樹脂組成物の調製)

表1に示す配合処方により、フッ素含有カチオン硬化性化合物、光カチオン開始剤、シランカップリング剤、微粒子無機フィラー、カチオン硬化性化合物を3本ロールで混練し

て液状組成物を得た。

[実施例 2 ～ 6、比較例 1 ～ 3]

表 1 に示す組成の成分を表 1 に示す量で用いた以外は、実施例 1 と同様にして、表 1 に示す配合処方により樹脂組成物を調製した。表 1 に示す樹脂組成物について、各種の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 4 】

様々な被着体に対する良好な耐透湿性・接着強度が得られるため、電子材料分野をはじめとする様々な分野に使用が可能である。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

	分子量	実施例								比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3		
フッ素含有光カチオン重合性化合物 ・ヒ・スアエノ-ルAFジ'ケ'リンジ'ルエ-テル	424	30	30	-	60	40	30	-	45	30		
光カチオン開始剤 ・トリカミルヨ-ト'ニカムテトラ(ヘ'ンタアロオロフェニル)ホ'レート	1016.3	3	3	3	3	3	3	3	3	-		
カッブ'リンダ'剤 ・ア-ガ'リジド'キジ'ルヒ'トリメトキシジ'ラン	236	2	1.5	1.5	2	2	-	2	-	2		
フッ素含有カッブ'リンダ'剤	468	-	0.5	0.5	-	8	-	-	50	-		
無機微粒子 ・微粒子タルク	-	30	30	30	-	15	30	30	-	30		
光カチオン重合性化合物 ・ヒ・スアエノ-ルAFジ'ケ'リンジ'ルエ-テル	288	15	15	35	15	15	17	30	-	18		
・1,4-ビス [(3-エチル-3-イソプロピルオキシ)メチル] ベンゼン	274	20	20	30	20	17	20	35	2	20		
有機成分中の F 含量 (%)		14.9	15.3	0.7	19.1	21.7	14.8	0	40.4	14.3		
粘度 (Pa・s)		40	39	38	20	25	42	40	18	40		
透湿度 (60℃ 95%RH)		15	12	20	20	10	14	24	18	120		
透湿度 (80℃ 95%RH)		53	45	60	62	40	51	90	65	250		
接着力 (ｶﾞﾗｽ/ｶﾞﾗｽ)		25	23	22	26	21	18	25	8	2		
煮沸後の接着力 (ｶﾞﾗｽ/ｶﾞﾗｽ)		20	23	22	20	21	15	10	8	0		
硬化性		○	○	○	○	○	○	○	○	×		

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 本発明の目的は、有機ELディスプレイに用いるシール剤の耐透湿性が良好で、接着性に優れた光硬化型樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、エレクトロルミネッセンスディスプレイの生産性及び実用上の性能を向上させるため、特にシール剤の耐透湿性を改良させる手段は、光硬化型樹脂組成物中のフッ素含量が有機成分中 0. 1 ～ 4 0 重量%であることを特徴とする光硬化型樹脂組成物を見出した。

特願 2003-346516

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

- | | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1997年10月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2003年11月 4日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区東新橋一丁目5番2号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |